第28卷 第3期 2016年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.3 May 2016

Al-Mg-Sn基阳极材料在含ZnO碱性溶液中的电化学性能研究

马景灵 文九巴 熊 毅 任凤章 王广欣

河南科技大学材料科学与工程学院 有色金属共性技术河南省协同创新中心 洛阳 471023

摘要: 研究了Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In (质量分数,%) 合金作为铝空气电池的阳极材料,在2 mol/L NaCl,4 mol/L NaOH,4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO,7 mol/L KOH 和 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO溶液中的腐蚀行为及电化学性能。结果表明,该合金在4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO和7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO溶液中具有较好的综合电化学性能。该合金在2 mol/L NaCl,4 mol/L NaOH及7 mol/L KOH溶液中的溶解由电荷转移步骤控制,在4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO和7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO溶液中的溶解由电荷转移及质量转移混合控制。相比于Zn在7 mol/L KOH溶液中的电化学性能,以该合金作为阳极材料,以4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO或7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO溶液作为电解液的铝空气电池是可行的。

关键词: 铝合金 空气电池 ZnO 自腐蚀

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)03-0193-06

Electrochemical Performance of Al-Mg-Sn Based Anode in Alkaline Solutions Containing ZnO

MA Jingling, WEN Jiuba, XIONG Yi, REN Fengzhang, WANG Guangxin

Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals of Henan Province, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In (mass fraction / %) alloy, as a candidate anode material for Al-air battery, was investigated in solutions of 2 mol/L NaCl, 4 mol/L NaOH, 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO, 7 mol/L KOH and 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO respectively. The results show that the alloy has higher integrate electrochemical performance in the solutions of 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO and 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO rather than in the solutions of 2 mol/L NaCl, 4 mol/L NaOH and 7 mol/L KOH respectively. The control step for the electrochemical corrosion of the alloy in the solutions of 2 mol/L NaCl, 4 mol/L NaOH and 7 mol/L KOH is charge transfer process. But the electrochemical corrosion process of the alloy is governed by both of charge transfer and mass transfer in the solutions of 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO and 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO. Besides, the results of comparative tests showed that an Al-air battery with Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In alloy as anode and the solution of ether 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO or 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO as electrolyte exhibited better electrochemical performance than the one with Zn as anode and the solution of 7 mol/L KOH as electrolyte.

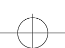
定稿日期: 2015-07-21

基金项目: 河南科技大学科技创新团队项目 (2015XTD006),河南省科技攻关计划项目 (162102210051) 和洛阳市科技攻关项目 (1301001A) 资助

作者简介: 马景灵,女,1970年生,博士

通讯作者: 马景灵,E-mail: majingling@haust.edu.cn,研究方向为新型铝合金材料

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.164



Key words: aluminum alloy, air battery, ZnO, free-corrosion

1 前言

Al作为金属空气电池的阳极材料具有一系列优点，如密度小、成本低、无污染、标准电位较负 (−1.66 V *vs* SHE)、电容量高 (2980 Ah·kg^{-1}) 等，铝-空气电池是一种很有发展前景的化学电源和储能装置[1]。但是目前铝-空气电池仍不能像锌-空气电池一样商业化应用，主要是因为铝合金一些诸如在大气或水溶液中铝表面自动生成一层致密的氧化膜，导致Al的电位正移 (≈−0.8V *vs* SHE)，因此Al的活性和有效电容量明显下降[2-4]。铝-空气电池常用的电解液为强碱性的KOH或NaOH溶液，强碱能溶去铝合金表面的氧化膜，因此能提高铝-空气电池的电化学性能，但是铝合金在强碱溶液中发生强烈的析氢自腐蚀，降低铝-空气电池的阳极利用率。

铝阳极表面氧化膜及严重的自腐蚀阻碍铝-空气电池的商业化进程。研究者发现有两种方法可以改善铝合金的性能：(1) 合金化，在Al中加入高析氢过电位元素如Ga、In、Sn、Zn等；(2) 向电解质中引入缓蚀剂[6]。铝合金中添加镁元素能降低铝合金中杂质元素的有害作用[7]，同时也能提高铝合金的强度及硬度等力学性能[8]。对铝阳极合金的合金化研究主要集中在Mg、Sn、Ga、In等合金元素，因为这些元素的熔点比铝低，在Al中有较大的固溶度，可溶于碱性溶液，有较大的析氢过电位[9]。由于Si能明显提高铝合金的铸造流动性，本文在前期研究的基础上，主要讨论Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In阳极合金的电化学性能。

研究表明[10]铝空气电池的电解液显著影响电池性能。性能良好的电解液应该既使铝合金保持较高的电化学活性，同时使铝合金具有较低的自腐蚀速率。铝-空气电池常用的电解液为强碱性的KOH或NaOH溶液，但是铝合金在强碱溶液中自腐蚀严重。相比碱性溶液，铝合金在中性NaCl溶液中自腐蚀明显减轻，铝-空气电池也常用NaCl电解液。一般在强碱性溶液中添加缓蚀剂来减少铝合金的自腐蚀速率，研究者[11]发现，在碱性溶液中加入Ga、In的氧化物，或者锡酸盐、柠檬酸盐等缓蚀剂能有效的阻碍铝合金的自腐蚀。Wang等[12]研究表明ZnO作为缓蚀剂能降低铝合金的自腐蚀，且缓蚀效果最好时ZnO的含量为0.2 mol/L。

本文主要研究Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在2 mol/L NaCl，4 mol/L NaOH，4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO，7 mol/L KOH，7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO溶液中的电化学性能，作为对比同时测试锌阳极在7 mol/L KOH水溶液的电化学性能。

2 实验方法

将铝锭 (>99.85%)、镁锭 (>99.99%)、锡粒 (>99.99%)、铟粒 (>99.99%)、单晶硅 (>99.99%) 按Mg 0.5%，Sn 0.1%，Si 0.1%，In 0.02% (质量分数) 配制，在ZGJL0.01-4C-4真空感应熔炼炉中熔炼，熔炼温度为(760±5) ℃，在铸铁模具中浇铸成型，自然冷却。对熔炼合金用光电直读光谱仪 (ARL4460) 进行化学分析，实际成分 (质量分数，%) 为：Mg 0.492，Sn 0.097，Si 0.099，In 0.018，Fe<0.001，Cu<0.026，Al余量。实验所用纯Zn (>99.99%) 的实际成分 (质量分数，%) 为：Cd 0.0013，Cu 0.0007，Fe 0.0006，Pb 0.0018，Sn 0.0002，Zn余量；实验所用纯Al (>99.85%) 的化学成分 (质量分数，%) 为：Si 0.03，Fe 0.05，Cu 0.01，Ga 0.03，Mg 0.01，Zn 0.01，Al余量。

测试电化学性能的试样尺寸为Φ16 mm×5 mm，用铜导线连接，试样电化学性能用CHI660C电化学工作站测试，采用三电极系统，测试溶液为2 mol/L NaCl，4 mol/L NaOH，4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO，7 mol/L KOH及7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO水溶液。测试在2 mol/L NaCl溶液中的性能时，用饱和甘汞电极SCE作为参比电极，另外碱性溶液中参比电极用Hg/HgO电极，石墨棒作为辅助电极。测试试样为工作电极，工作电极工作面积为1 cm^2，其余表面用玻璃胶涂封，试样用不同粗细的水砂纸依次打磨至2000#，然后用蒸馏水清洗，试样在溶液中静止1 h，接着测试试样的电化学阻抗谱 (EIS)，测试EIS的扰动信号为5 mV的正弦波，频率范围为10^5~10^{-1} Hz，最后测试试样的极化曲线，扫描速率为1 mV/s。

测试自腐蚀速率的试样尺寸为Φ11.4 mm×5 mm，试样同样用不同粗细的水砂纸依次打磨，然后在2 mol/L NaCl中浸泡24 h，在4 mol/L NaOH，4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO，7 mol/L KOH及7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO溶液中浸泡0.5 h。测量试样浸泡前后的重量，浸泡后的试样用2%CrO_3+5%H_3PO_4于80 ℃热水中煮沸5 min以清洗掉腐蚀产物，然后再称重。

腐蚀速率计算公式为：

$$\upsilon = \Delta m/(s \cdot t) \quad (1)$$

υ为腐蚀速率，Δm为试样浸泡前后的失重，mg；s为试样浸泡面积，cm^2，t为浸泡时间，h。电池性能测试

在CT2001ALAND电池测试系统上进行，测试温度为室温。空气电池的阳极分别为Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金及纯Zn，阴极为自制的空气电极，电解液为2 mol/L NaCl，4 mol/L NaOH，4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO，7 mol/L KOH及7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO水溶液。空气阴极由催化层、镍网及防水层组成，厚度为0.3~0.5 mm。催化层的主要成分为MnO_2、聚四氟乙烯及乙炔黑，防水层主要成分为聚四氟乙烯、石墨及乙炔黑。放电性能测试采用恒流放电，电流密度为20 mA/cm²，放电时间为5 h。记录阳极试样放电前后的重量，用JSM-5610LV扫描电镜 (SEM) 观察试样放电后的腐蚀形貌。

阳极利用率的计算如下：

$$\eta = i_{极化}h/(mF/9.0) \tag{2}$$

式中：η为阳极利用率，%；$i_{极化}$为阳极极化电流，A；m为失重质量，g；F为法拉第常数；h为时间，S。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

图1及表1所示分别为Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在2 mol/L NaCl (NaCl)，4 mol/L NaOH (NaOH)，4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO (NaOH+ZnO)，7 mol/L KOH (KOH) 及7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO (KOH+ZnO) 水溶液中的极化曲线及相应极化腐蚀参数。合金在2 mol/L NaCl溶液中的腐蚀电位 (E_{corr}) 比在碱性溶液中的正，且在2 mol/L NaCl溶液中的腐蚀电流密度 (I_{corr}) 比在碱性溶液中的小很多，这是因为合金表面在2 mol/L NaCl水溶液中有一层致密的氧化膜，如式 (3) 所示。在碱性溶液中较负的腐蚀电位和较大的交换电流密度是因为铝合金表面的氧化膜和碱液反应生成了可溶性的铝酸盐，如式 (4) 所示。

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \tag{3}$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- \tag{4}$$

合金在4 mol/L NaOH和7 mol/L KOH溶液中的I_{corr}分别大于相应加0.2 mol/L ZnO缓蚀剂溶液中的I_{corr}，表明碱性溶液中添加0.2 mol/L ZnO起到了缓蚀的作用。这是由于式 (5)和(6)，Zn最终沉积在铝合金表面，提高了铝合金的自腐蚀析氢的过电位，也促使了铝合金电位正移，因为Zn (−0.76 V *vs* SHE) 的标准电位比Al (−1.66 V *vs* SHE) 的正。

$$ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \tag{5}$$

$$Zn(OH)_4^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4OH^- \tag{6}$$

3.2 电池性能

图2所示为Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金作为空气电池阳极在2 mol/L NaCl，4 mol/L NaOH，4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO，7 mol/L KOH及7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO水溶液中的恒流放电曲线，电流密度为20 mA·cm⁻²。图2中铝空气电池

表1 Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在几种溶液中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In alloy in different solutions

Solution	E_{corr} V *vs* Hg/HgO	I_{corr} A·cm^{-2}	R_p Ω·cm^2
NaCl	−1.29	3.21×10^{-6}	11492
NaOH	−1.75	5.37×10^{-3}	9
NaOH+ZnO	−1.44	4.74×10^{-3}	11
KOH	−1.88	1.44×10^{-2}	4
KOH+ZnO	−1.48	3.72×10^{-3}	10

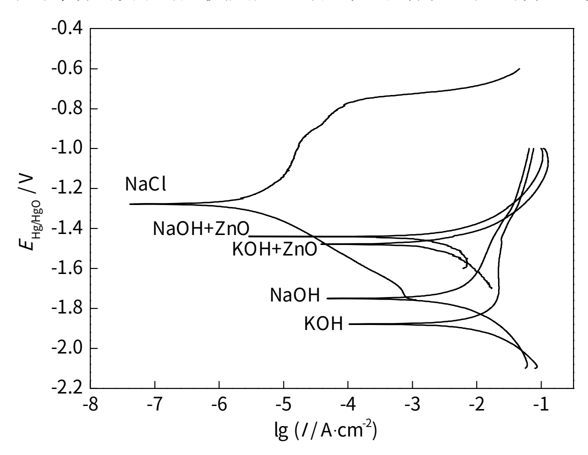


图1 Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在几种溶液中的极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves for Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In alloy measured in different solutions

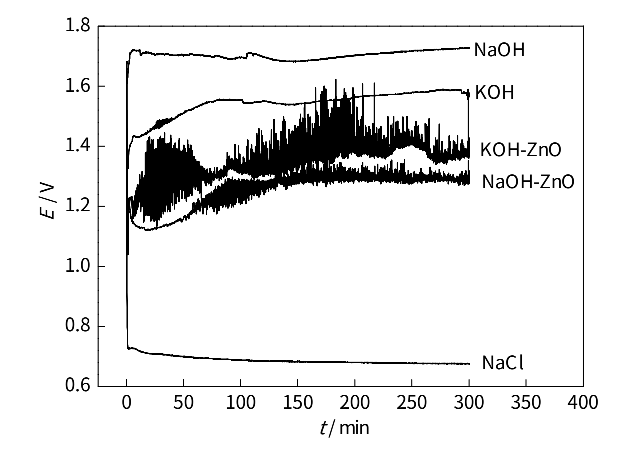


图2 Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在几种溶液中的恒流放电曲线

Fig.2 Discharge behavior of Al-air battery based on Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In alloy in different solutions

在 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO 及 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO 水溶液中的放电曲线波动很大，这是由于如式 (7) 所示，不致密的 $Zn(OH)_2$的生成与剥落所致。

$$Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2 \quad (7)$$

图3所示为该合金在4 mol/L NaOH+0.2 mol/L ZnO溶液中浸泡30 min后的腐蚀形貌。可以明显看到一层灰色且疏松多孔的$Zn(OH)_2$腐蚀产物包覆在合金表面。表2所示为几种空气电池在20 mA·cm^{-2}恒流放电的电池性能，铝合金在2 mol/L NaCl溶液中具有最高的阳极利用率，但电动势最低，这是因为铝合金表面覆盖有致密的$Al(OH)_3$氧化膜[13]。在碱性溶液中由于$Al(OH)_3$氧化膜的溶解，合金的阳极利用率很低，但加入0.2 mol/L ZnO缓释剂后阳极利用率有所升高。表3为锌空气电池在7 mol/L KOH溶液中的放电性能，对比Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO，7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO 水溶液中 E_{corr} 与 I_{corr}，与 Zn 在 7 mol/L KOH溶液中的相差较小，且合金在这两种溶液中的电池电压比Zn在7 mol/L KOH溶液中的高。



图3 Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO溶液中浸泡30 min后的腐蚀形貌

Fig.3 Morphology of Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In after immersed in 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO solutions for 30 min

3.3 放电后腐蚀形貌

Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在不同溶液中恒流放电后的腐蚀形貌如图4所示。铝合金在

表2 铝空气电池在不同溶液中的放电性能

Table 2 Discharge performance of Al-air battery in different solutions

Solution	Operating voltage / V	Utilization rate / %
NaCl	0.68	84.5
NaOH	1.68	4.3
NaOH+ZnO	1.29	10.1
KOH	1.54	3.8
KOH+ZnO	1.40	9.5

表3 锌空气电池在7 mol/L KOH溶液中的放电性能

Table 3 Electrochemical performance of Zn in 7 mol/L KOH solutions

Anode	Solution	E_{corr} V *vs* Hg/HgO	I_{corr} A·cm^{-2}	Operating voltage / V
Zn	7 mol/L KOH	−1.48	1.02×10^{-3}	1.20

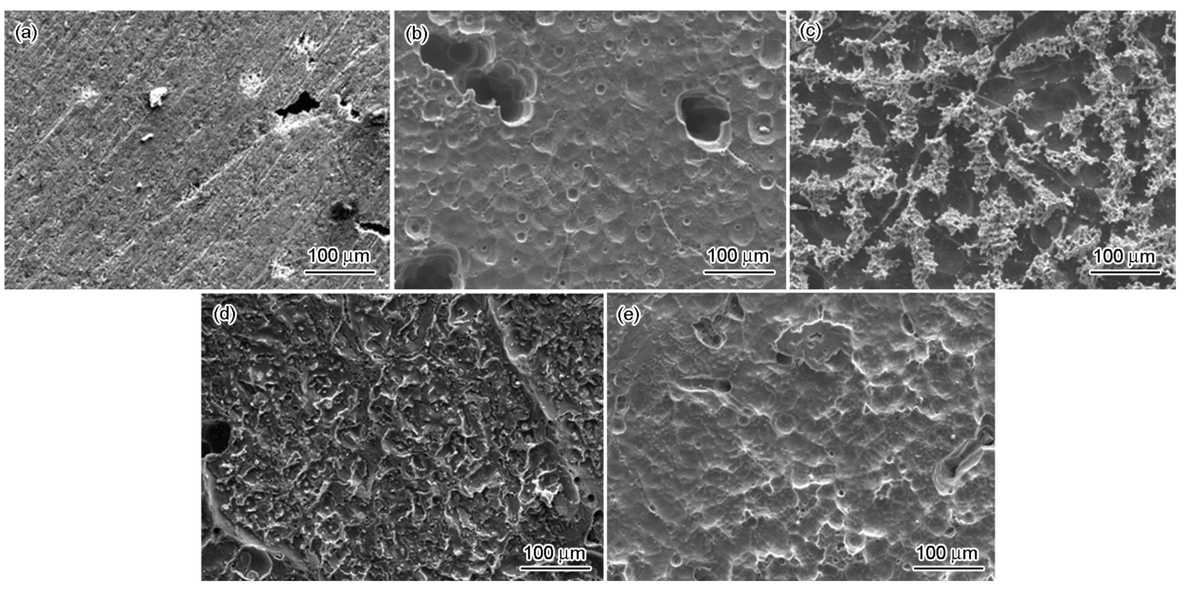


图4 阳极在不同溶液中放电后的SEM形貌

Fig.4 SEM micrographs of anode after discharge in different solutions: (a) 2 mol/L NaCl, (b) 4 mol/L NaOH, (c) 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO, (d) 7 mol/L KOH, (e) 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO

2 mol/L NaCl溶液中的放电形貌除一些点蚀坑外比较平整，这是由于合金表面有致密的氧化膜，活化性能差。在图4c和e中，合金在NaOH-ZnO(KOH-ZnO)溶液中的放电形貌与图4b和d中在NaOH(KOH)溶液中的相比较为平整且点蚀坑小，合金在NaOH-ZnO水溶液中的放电形貌上有许多疏松多孔白色的腐蚀产物，腐蚀产物主要是$Zn(OH)_2$，腐蚀产物下是较平整的腐蚀表面。

3.4 电化学阻抗谱

Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在不同溶液中的电化学阻抗谱如图5所示。铝合金在2 mol/L NaCl水溶液中的EIS由高频区和低频区的两个容抗弧组成，电化学阻抗谱的等效电路如图6a所示。R_s表示溶液电阻，R_t及CPE_1分别表示合金表面转移电荷电阻及双电层电容，R_2及CPE_2分别表示合金表面氧化膜中的转移电荷电阻及双电层电容。铝合金在4 mol/L NaOH及7 mol/L KOH水溶液中的EIS由高频感抗弧及中高频容抗弧和低频区的感抗弧组成，电化学阻抗谱的等效电路如图6b所示，高频感抗弧是由于析氢反应的析氢引起的，L表示相应的参数，高频容抗弧是合金表面溶解及电荷转移引起的，中频容抗弧是合金表面氧化膜中电荷转移引起的，低频区的感抗弧是由于合金表面发生点蚀引起的，L和R_3表示相应的点蚀参数，文献[14]在研究铝合金的点蚀模型时也指出低频感抗弧的出现表示铝合金发生点蚀。由以上分析可见，合金在2 mol/L NaCl及4 mol/L NaOH与7 mol/L KOH溶液中的溶解由电荷转移步骤控制。

铝合金在NaOH-ZnO (KOH-ZnO)水溶液中的EIS与在NaOH (KOH)水溶液中的EIS相比，高频及中高频区的容抗弧缩小，低频的感抗弧消失，取而代之的是在低频区出现一表示扩散控制的直线，说明合金在NaOH-ZnO (KOH-ZnO)水溶液中，合金表面生成的$Zn(OH)_2$对合金的溶解有显著影响，此时合金溶解由电荷转移和质量转移混合控制，电化学阻抗谱的等效电路如图6c所示。

表4所示为用ZSimpWin软件模拟等效电路得到的模拟参数值。x^2表示模拟精度，表4中x^2很小，说明模拟值与实验值相符。一般来说，R_t的大小表明试样表面电荷转移快慢，低的R_t表示试样电荷转移快，反应快，活性高[15,16]。从表4看出，相比于碱性溶液中R_t值在2 mol/L NaCl中很大，说明合金在2 mol/L NaCl溶液中活性小，电荷转移慢。而合金在NaOH-ZnO (KOH-ZnO)水溶液中的R_t值比在对应NaOH (KOH)水溶液中的小，说明合金在NaOH-ZnO (KOH-ZnO)水溶液中电荷转移快，且没有表征发生点蚀的低频感抗弧，说明合金主要是均匀腐蚀，在低频段出现了呈45°倾斜的直线，体现出扩散控制的明显特征，出现Warburg阻抗，这一扩散是由Al^{3+}在$Zn(OH)_2$腐蚀产物中扩散引起的，说明合金在NaOH-ZnO (KOH-ZnO)溶液中由电荷转移及扩散混合控制。

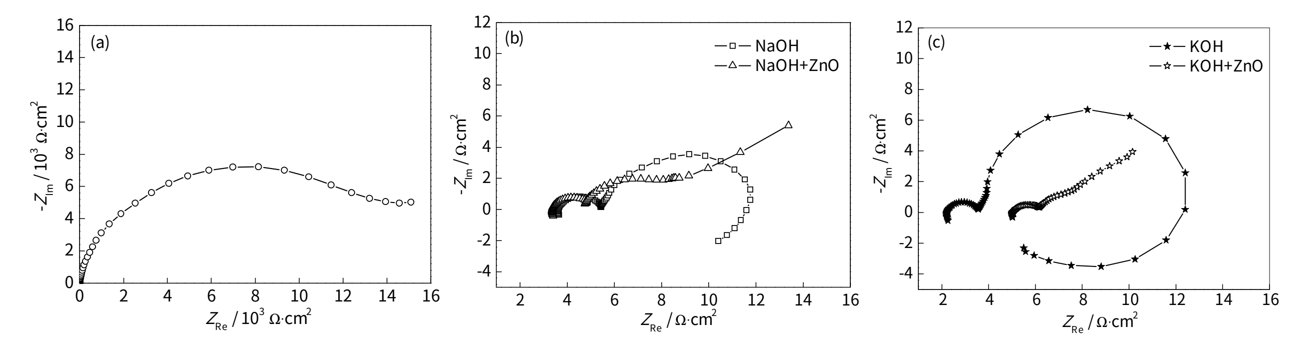


图5 阳极在不同溶液中放电后的EIS

Fig.5 EIS patterns of anode obtained after discharge in different solutions: (a) 2 mol/L NaCl, (b) 4 mol/L NaOH, 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO, (c) 7 mol/L KOH, 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO

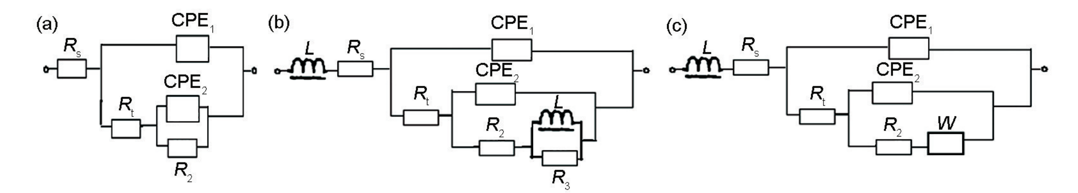


图6 Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在几种溶液中的EIS等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of EIS of Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In alloy in different solutions. (a) 2 mol/L NaCl, (b) 4 mol/L NaOH and 7 mol/L KOH, (c) 4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO and 7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO

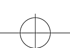


表4 电化学阻抗谱的模拟值

Table 4 Simulated values of EIS

Solutions	NaCl	NaOH	NaOH+ZnO	KOH	KOH+ZnO
L / H·cm²)	---	9.68×10^{-7}	8.06×10^{-7}	9.43×10^{-7}	5.23×10^{-7}
R_s / Ω·cm²	2.87	3.41	3.36	2.19	5.02
CPE_1 / $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$	3.06×10^{-5}	8.62×10^{-4}	1.49×10^{-4}	1.86×10^{-4}	3.62×10^{-4}
n_1 (0＜n＜1)	0.92	0.65	1	0.90	0.94
R_t / Ω·cm²	859	2.26	1.13	1.46	0.92
CPE_2 / $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$	6.02×10^{-3}	2.65×10^{-2}	2.09×10^{-2}	1.71×10^{-2}	5.20×10^{-3}
n_2 (0＜n＜1)	0.54	1	0.57	1	0.43
R_2 / Ω·cm²	3.60×10^{6}	2.49	3.01×10^{-5}	1.54	5.96×10^{-3}
L / H·cm²	---	4.52	---	2.24	---
R_3 / Ω·cm²	---	4.37	---	9.91	---
W / Ω·cm²	---	---	8.58×10^{-2}	---	0.17
x^2	2.30×10^{-3}	1.19×10^{-3}	1.17×10^{-2}	3.29×10^{-3}	2.45×10^{-4}

4 结论

(1) 相对于纯Zn在7 mol/L KOH溶液中，Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金在4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO (7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO) 溶液中具有相近的腐蚀电位、腐蚀电流密度及较高的电池电压。

(2) 研究合金在2 mol/L NaCl、4 mol/L NaOH及7 mol/L KOH溶液中的溶解由电荷转移步骤控制，在4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO (7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO) 溶液中的溶解由电荷转移及质量转移混合控制。

(3) 相比于纯Zn空气电池在7 mol/L KOH溶液中的电化学性能，以Al-0.5Mg-0.1Sn-0.1Si-0.02In合金作为阳极材料，以4 mol/L NaOH-0.2 mol/L ZnO (7 mol/L KOH-0.2 mol/L ZnO) 水溶液作为电解液的铝空气电池是可行的。

参考文献

[1] Zhuk Z A, Sheindlin E A, Kleymenov V B, et al. Use of low-cost aluminum in electric energy production [J]. J. Power Sour., 2006, 157: 921

[2] Nestoridi, Pletcher D, Wood R J K, et al. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes [J]. J. Power Sour., 2008, 178: 445

[3] Amin M A, Abd E R, Sayed S, et al. Pitting corrosion studies on Al and Al-Zn alloys in SCN- solutions [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 4288

[4] 范汇吉, 孙虎元, 孙立娟等. 电解液的浓度和温度对铝空气电池负极性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(2): 149

[5] 郝小军, 宋诗哲. 铝锌合金在3%NaCl溶液中的电化学行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 213

[6] Brunner J G, May J, Höppel H W, et al. Localized corrosion of ultra-fine-grained Al-Mg model alloys [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55: 1966

[7] Gudic S, Smoljko I, Kliskic M. The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution [J]. J. Alloys Compd., 2010, 505: 54

[8] Zeng X X, Wang J M, Wang Q L, et al. The effects of surface treatment and stannate as an electrolyte additive on the corrosion and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline methanol-water solution [J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 121: 459

[9] 许刚, 林海潮, 张鉴清等. 溶液中添加In^{3+}对铝电极负差数效应的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(4): 271

[10] 梁叔全, 张勇, 唐艳等. 碱性铝电池阳极缓蚀剂的研究进展 [J]. 电源技术, 2010, 34(3): 295

[11] Flamini D O, Saidman S B, Bessone J B. Influence of the electrodeposition of gallium and zinc onto aluminum on the activation process [J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 7880

[12] Wang X Y, Wang J M, Wang Q L, et al. Influences of zinc oxide and an organic additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in an alkaline solution [J]. J. Appl. Electrochem., 2005, 35: 213

[13] Mokaddema M, Volovitcha P, Rechoub F, et al. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55: 3779

[14] Mansfeld F. Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion [J]. Electrochim. Acta, 1993, 38: 1891

[15] Osório W R, Freitas E S, Garcia A. EIS parameters and cell spacings of an Al-Bi alloy in NaCl solution [J]. Electrochim. Acta, 2013, 108: 781

[16] 马景灵, 郝星辰. 铝空气电池Al-5Zn-0.02In-1Mg-0.05Ti阳极材料性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 25

